



TITLE:

Studies on Single-bond Compounds
between Heavier Group 13/15 Elements
toward Small Molecule Activation(
Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

Yanagisawa, Tatsuya

CITATION:

Yanagisawa, Tatsuya. Studies on Single-bond Compounds between Heavier Group 13/15 Elements toward Small Molecule Activation. 京都大学, 2020, 博士(理学)

ISSUE DATE:

2020-03-23

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k22276>

RIGHT:

学位規則第9条第2項により要約公開

(続紙 1)

京都大学	博 士 (理 学)	氏名	柳澤 達也
論文題目	Studies on Single-bond Compounds between Heavier Group 13/15 Elements toward Small Molecule Activation (小分子活性化へ向けた高周期13/15族元素間に単結合を有する化合物に関する研究)		
(論文内容の要旨)			
<p>有機化学において炭化水素や二酸化炭素など通常変換が困難な小分子を我々が利用できる形に化学反応で変換する小分子活性化反応の開拓は重要な課題である。これらは稀少な遷移金属を利用した有機合成によって達成されてきたが、その役割を地殻に豊富に存在する典型元素化学種で代替する研究が近年盛んに行われている。そのために、高い反応性を示す化学種であるFrustrated Lewis Pair (FLP)や高周期元素の多重結合化合物といった低配位化学種が利用した研究が注目を集めている。</p> <p>一方で、13族元素と15族元素のようにルイス酸とルイス塩基とが直接結合した化合物は小分子と有効な軌道相互作用を獲得できるため、小分子活性化反応に適していると考えられる。しかし、これらの結合の間にはπ性相互作用が働き、ルイス酸とルイス塩基の機能は失活してしまう。それに対して、高周期元素のP-Al単結合化学種であるホスファニルアルマンは、内殻電子の反発による結合の伸長に起因して相互作用が減少するため、結合を有していながらも高いルイス酸とルイス塩基の機能を発現できると考えられる。そこで申請者は、未だ研究がほとんどなされていないホスファニルアルマンの反応性を調べることで、典型元素化学において飽和化学種を利用した新たな小分子活性化反応の研究を行った。</p>			
<h3>1. 完全炭素置換されたλ^3, λ^3-ホスファニルアルマンの合成と性質</h3> <p>これまで、ルイス酸およびルイス塩基の機能が保持されたP部分およびAl部分が三配位構造を有するホスファニルアルマンは、合成例が非常に限定されていることに加えて、それぞれの置換基の少なくとも一つ以上が非炭素置換基であり、単純な全炭素置換ホスファニルアルマンはない。そこで申請者は、反応性を調査していくに、はじめにP原子およびAl原子上が完全炭素置換されたホスファニルアルマンを新規合成し、その性質や構造、置換基の影響を調べることにした。</p> <p>導入した炭素置換基の違いによって、様々な配位様式を有するホスファニルアルマンを合成した。構造、分光学的性質、理論計算の結果を総合し、λ^3, λ^3-ホスファニルアルマンはルイス酸(Al)とルイス塩基(P)との間に結合を有しながらも高いルイス酸/塩基の機能が保持されていることを明らかにした。</p>			
<h3>2. ホスファニルアルマン類とアルキンとの反応</h3> <p>1. で合成されたホスファニルアルマン類とアルキンとの反応を検討した。加熱によりホスファニルアルマンのP-Al結合が遷移金属などの添加剤なしに反応性の低い内部アルキンに対してシス型で1,2-付加し、アルキン付加体を与えることを明らかにし</p>			

た。さらに、得られたアルキン付加体を新たなアルミニウムFLPとして利用することで、特徴的な二酸化炭素の可逆的な捕捉や、通常切断が困難なC_{Ar}-C_{Me}結合の切断を達成するといった、いまだ開拓されてない二炭素架橋アルミニウムFLPの化学を新規展開した。このように、P-Al単結合化合物を利用して、アルキンを活性化することで新規な高反応性化学種へ導く、段階的な分子変換反応を開発した。

3. ホスファニルアルマンとアルケンとの反応

これまで、遷移金属の役割を模倣した高周期典型元素の低配位化学種とアルケンとの可逆的な反応が注目されてきた事を鑑み、ホスファニルアルマンとアルケンとの反応の検討を行った。置換基が比較的小さな末端アルケン(エチレン、プロピレン、1-ヘキセン)でのみ、アルキンの場合と同様にシス型で1,2-付加反応が進行することを明らかにした。この反応はプロピレンおよび1-ヘキセン付加体の場合は加熱により付加体からアルケンが脱離することを明らかにした。すなわち、P-Al結合がアルケンへの付加の際に切断され、アルケンの放出とともにP-Al結合が復活する可逆的反応を典型元素飽和化学種ではじめて実証した。

4. ホスファニルアルマンと種々の小分子との反応

さらに申請者は λ^3, λ^3 -ホスファニルアルマンの特異性を明らかにすべく、様々な小分子との反応を試みた。特にピナコールボランとの反応では、B-H結合とB-O結合の切断を経る特異な環状化合物を与える事を明らかにした。

以上のように申請者は、ホスファニルアルマンを利用して典型元素化学種におけるこれまでにない新規な小分子活性化反応を展開するとともに、その生成物を活かした多段階の小分子変換を達成した。

(論文審査の結果の要旨)

炭化水素や二酸化炭素などの通常変換が困難な小分子を我々が利用できる形に化学反応で変換する小分子活性化反応の関心が持たれている中で、13族元素と15族元素のようにルイス酸とルイス塩基とが直接結合した化合物は小分子と有効な軌道相互作用を獲得できるため、小分子活性化反応に適していると考えられる。しかし、これらの結合の間には π 性相互作用が働き、ルイス酸とルイス塩基の機能は失活してしまう。一方、高周期元素のP-Al単結合化学種であるホスファニルアルマンは、内殻電子の反発による結合の伸長に起因して相互作用が減少するため、結合を有していながらも高いルイス酸とルイス塩基の機能を発現できると考えられる。

申請者は、未だ研究がほとんどなされていないホスファニルアルマンの反応性を調べることで、典型元素化学において飽和化学種を利用した新たな小分子活性化反応の研究を行った。本論文は6章より構成される。

第1章では、典型元素同士の結合と小分子活性化についての研究を俯瞰し、本研究のテーマ設定と位置づけについて述べている。

第2章では、はじめての全炭素置換ホスファニルアルマンの合成を行った。導入する炭素置換基によって様々な配位様式を有するホスファニルアルマンを合成するとともに、ルイス塩基配位のないホスファニルアルマンの機能を調べ、この化合物が本研究において有用な小分子活性化剤となることを明らかにした。

第3章では、第2章で合成したホスファニルアルマンとアルキンとの反応を精査し、添加剤を必要としない反応性の低い内部アルキンの活性化を達成した。さらに得られたアルキン付加体を利用した高反応性の新規アルミニウム化学種による分子変換を展開した。

第4章では、ホスファニルアルマンとアルケンとの反応を検討し、置換基が比較的小さな末端アルケンにP-Al結合が付加することを見出した。加えて、置換基に応じて加熱によりアルケンが脱離するといった典型元素飽和化学種によるはじめての可逆的付加反応を達成した。

第5章では、ホスファニルアルマンを用いて種々の小分子変換反応に取り組み、珍しい結合切断を伴う興味深い生成物を得ている。

第6章では、各章の成果について要約している。

以上のように申請者は、ホスファニルアルマンを利用して典型元素におけるこれまでにない新規な小分子活性化を展開するとともに、その生成物を活かした多段階の小分子変換を達成した。

よって、本論文は博士(理学)の学位論文として価値あるものと認める。また、令和2年1月14日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。なお、本論文は、京都大学学位規程第14条第2項に該当するものと判断し、公表に際しては当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。